

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10144298 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 05 . 98**

(51) Int. Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21) Application number: **08304599**

(22) Date of filing: **15 . 11 . 96**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:
MATSUO AKIRA
UBUKAWA SATOSHI
MORIWAKI KAZUO
TAKAHASHI MASATOSHI
HONDA HIRONORI

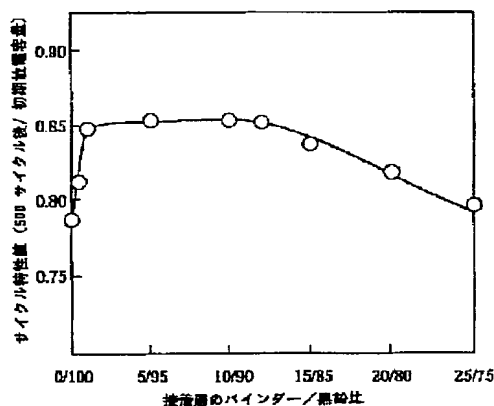
(54) **LITHIUM SECONDARY BATTERY**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte lithium secondary battery excellent in high rate discharging characteristics and long term chargign/discharging cyclic characteristics.

SOLUTION: In the lithium secondary battery equipped with a positive electrode composed of compound oxide containing lithium, a negative electrode making carbon material active material, and with non-aqueous electrolyte, the aforesaid negative electrode is formed out of a current collector, an adhesive layer to be closely contacted to the current collector, and of active material closely contacted to the adhesive layer, and furthermore, the aforesaid adhesive layer is formed so as to contain graphite and binder, concurrently, a weight ratio of binder to graphite in the aforesaid adhesive layer shall be 1/99 to 12/88, and moreover, it is so specified that the weight ratio of binder to graphite in the adhesive layer is larger than the weight ratio of binder to active material in the aforesaid active materail.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-144298

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02
10/40H 0 1 M 4/02
10/40D
Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平8-304599

(22) 出願日

平成8年(1996)11月15日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 松尾 明

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 生川 訓

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 森脇 和郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大前 要

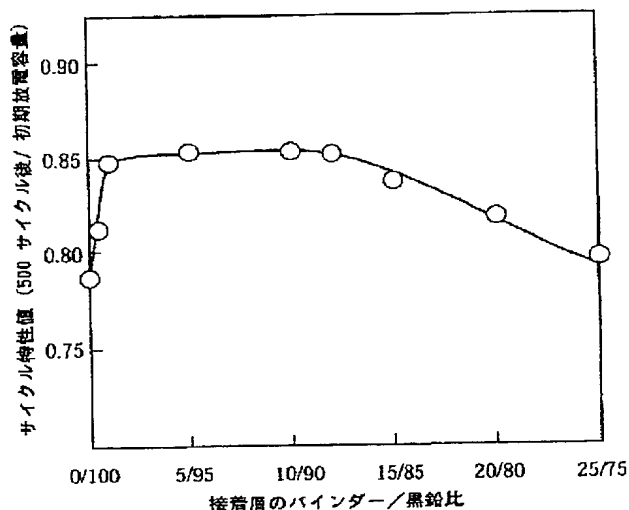
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ハイレート放電特性および長期充放電サイクル特性に優れた非水電解液リチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム含有複合酸化物正極と、炭素材料を活物質とする負極と、非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記負極として、集電体と、集電体に密着する接着層と、接着層に密着する活物質層とからなり、かつ前記接着層が黒鉛とバインダーを含み構成されるとともに、前記接着層におけるバインダー／黒鉛の重量比が〔1／99〕～〔12／88〕であり、更に前記接着層のバインダー／黒鉛の重量比が前記活物質層のバインダー／活物質の重量比よりも大に規定してなる負極を用いてリチウム二次電池を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複合酸化物正極と、炭素材料を活物質とする負極と、非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、
前記負極は、集電体と、集電体に密着する接着層と、接着層に密着する活物質層とからなり、かつ前記接着層が黒鉛とバインダーを含み構成されるとともに、前記接着層におけるバインダー／黒鉛の重量比が、 $[1/99]$ ～ $[12/88]$ であり、更に前記接着層のバインダー／黒鉛の重量比が、前記活物質層のバインダー／活物質の重量比よりも大きいことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記接着層のバインダー／黒鉛の重量比が、前記活物質層のバインダー／活物質の重量比の1.8～2.0倍であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記活物質層は、活物質層重量に対し0.3～7重量%のバインダーを含むことを特徴とする、請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記接着層の厚みが、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1、2または3記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記黒鉛の平均粒径が、 $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1、2、3または4記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記黒鉛のX線広角回折法による002面の面間隔 d_{002} が、 3.44\AA 以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関し、詳しくは負極構造に特徴を有するリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液を用いたリチウム二次電池は、電解質のイオン伝導速度が小さいため、十分な電流密度が得られにくく、重負荷特性が悪いという欠点がある。このため、この種の電池では、金属箔等（集電体）の上に薄い活物質層を形成して電極となし、この電極をセパレータを介して対極と積層または渦巻状に巻回するなどの方法により、非水電解液との接触面積や対極との対向面積を大きくする工夫がなされている。しかし、集電体上に極薄の活物質層を形成した電極であっても、電極の集電率が集電体と活物質層の密着性により左右され、またこの密着性が充放電サイクルの進行に伴い劣化するため、重負荷特性やサイクル特性を十分に高め難いという課題を有している。

【0003】この課題に対し、従来より種々な提案がなされており、例えば特開昭62-160656号公報で

は、正極集電体を兼ねる金属箔に導電性フィラーとしての炭素粉と、ポリアクリル酸またはアクリル酸とアクリル酸エステルとの共重合体（結着剤）を含む導電性塗料を塗布し、この導電性塗料層の上に正極活物質層を形成する技術が提案されている。また、特開平7-201362号公報では、集電体上にカーボンブラック、高分子化合物、及び熱硬化性架橋剤を含有してなる下地層を形成し、この下地層の上に活物質層を形成する技術が提案されている。

【0004】しかし、リチウム等のアルカリ金属イオンをドーブ・脱ドーブ、若しくはインターカレート・脱インターカレートする炭素材料を用いたリチウム二次電池用の負極では、金属イオンのドーブ・脱ドーブにより負極活物質層が大きく膨張または収縮し、この際集電体と活物質層との間にかなり強力な剪断応力が作用する。このため、この種の負極は、特に集電体／活物質層界面の密着性が劣化し易く、充放電の繰返しにより次第に内部抵抗が大きくなるという問題がある。また、上記剪断応力の作用を受け活物質が脱落するので、充放電の繰返しにより次第に電極容量が低下するとともに、脱落片に起因する内部短絡の発生という問題もある。然るに、上記技術はこのような問題を十分に解決できておらず、更なる改良が望まれている。

【0005】他方、特公平7-123053号公報では、有機固体電解質二次電池において、カーボン負極の集電体の上に炭素粒子と接着ゴムからなる接着層を形成し、この上に活物質層を形成する技術が提案されている。この技術は、接着ゴムが剪断応力を吸収するので、活物質層の剥離や密着性の低下を防止するには有効であるが、剪断応力を十分に吸収させるためには、かなりの量（接着層中15%以上）の接着ゴムを使用する必要がある。しかし、接着ゴムは非導電性であるので、使用量を増やすと接着層の導電性が低下し却って内部抵抗が上昇する。したがって、この技術によってサイクル寿命の向上を図ろうとすると、ハイレート放電特性の低下という新たな問題が生じる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術にかかる問題点を解決し、炭素材料を活物質とする負極電極において、集電効率に優れ、かつ充放電サイクルの繰返しによっても集電効率の低下や活物質の脱落に起因する電極容量の低下の少ない負極構造を案出し、もってハイレート放電特性および長期充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1記載の発明は次の構成を有する。リチウム含有複合酸化物正極と、炭素材料を活物質とする負極と、非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、

前記負極は、集電体と、集電体に密着する接着層と、接着層に密着する活物質層とからなり、かつ前記接着層が黒鉛とバインダーを含み、前記接着層におけるバインダー／黒鉛の重量比が、 $[1/99] \sim [12/88]$ であり、更に前記接着層のバインダー／黒鉛の重量比が、前記活物質層のバインダー／活物質の重量比よりも大きい。

【0008】上記構成であると、接着層中の黒鉛が集電体と活物質層の導電性を向上させるように作用し、バインダーが導電性物質である黒鉛相互を結着し、また活物質層と集電体を結着するように作用する。特に上記構成では、接着層のバインダー／黒鉛比が $[1/99] \sim [12/88]$ に規定され、かつ〔接着層のバインダー／黒鉛比〕が〔活物質層のバインダー／活物質比〕よりも大に規定されているので、接着層の導電性が常に一定以上に確保され、かつ接着層の結着力が活物質層の結着力よりも大きくなっている。このような接着層であると、集電体と活物質層間の密着性・導電性が向上し、集電効率の良い負極とできる。よって、電池のハイレート放電特性および長期充放電サイクル特性が向上する。

【0009】請求項2記載の発明は、請求項1記載のリチウム二次電池において、前記接着層のバインダー／黒鉛の重量比が前記活物質層のバインダー／活物質の重量比の1.8～2.0倍であることを特徴とする。接着層のバインダー／黒鉛の重量比と活物質層のバインダー／活物質の重量比の関係をこの倍率とすると、ハイレート放電特性の低下を招くことなく長期サイクル特性を向上させることができる。

【0010】請求項3記載の発明は、請求項1または2記載のリチウム二次電池において、前記活物質層が、活物質層重量に対し0.3～7重量%のバインダーを含むことを特徴とする。このバインダー量であると、活物質粒子同志が必要十分に結着され、かつ活物質層の電気抵抗が過度に増大することがないので、上記接着層の作用効果と相まって、一層ハイレート放電特性に優れたリチウム二次電池が得られる。

【0011】請求項4記載の発明は、請求項1、2または3記載のリチウム二次電池において、前記接着層の厚みが、 $0.1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。この厚みの接着層であると、集電体と活物質層の密着性を十分に高めることができるので、ハイレート放電特性等が向上する。

【0012】請求項5記載の発明は、請求項1、2、3または4記載のリチウム二次電池において、前記黒鉛の平均粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。導電性フィラーである黒鉛の平均粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下であると、必要かつ十分な密度でもって接着層中に黒鉛粒子を分散させることができる。したがって、効率よく接着層の導電性を高めることができる。

【0013】請求項6記載の発明は、請求項1、2、

3、4または5記載のリチウム二次電池において、前記黒鉛のX線広角回折法による002面の面間隔 d_{002} が、 3.44 \AA 以下であることを特徴とする。上記で規定される黒鉛は十分な導電性を有する。したがって、この黒鉛を導電性フィラーとして用いると、接着層の導電性を一層高めることができる。

【0014】

【実施の形態】本発明にかかる接着層のバインダー／黒鉛の重量比としては、 $[0.5/99.5]$ から $[15/85]$ の範囲とし、より好ましくは $[1/99]$ から $[12/88]$ の範囲とする。バインダー／黒鉛比が $1/99$ 未満であると、結着力が不足するため、黒鉛相互間の結着が不十分になるとともに、短期の充放電サイクルによって集電体／活物質層界面の密着性が低下する。一方、バインダー／黒鉛比が $12/88$ を超えると、黒鉛の割合が過少になる。よって、接着層の導電性が低下し集電効率が悪くなる。以上から、バインダー／黒鉛比は、接着層の接着性と導電性を好適にバランスさせる必要があり、充放電サイクルによる内部抵抗の上昇を有効に抑制するためには、バインダー／黒鉛比を $[1/99]$ から $[12/88]$ の範囲とする必要がある。

【0015】更に、本発明では、接着層のバインダー／黒鉛比を活物質層のバインダー／活物質比よりも大とし、より好ましくは活物質層のバインダー／活物質比の1.8～2倍とする。接着層のバインダー／黒鉛比を活物質層のバインダー／活物質比と同等以下にした場合、接着層の結着力が活物質層の結着力よりも弱く（同等を含む）なり、集電体と活物質層とをより強力に密着させようとする接着層の意義が失われるが、接着層のバインダー／黒鉛比を活物質層のバインダー／活物質比よりも大きくすれば、ハイレート放電特性の低下を抑制することができ、特に接着層のバインダー／黒鉛比を活物質層のバインダー／活物質比の1.8～2倍とすれば、ハイレート放電特性の低下を招くことなくサイクル特性を向上させることができる。

【0016】上記活物質層のバインダー量としては、好ましくは活物質層重量に対し0.3～7重量%とし、より好ましくは0.5～5重量%とするのがよい。バインダー量が、0.3重量%未満であると、活物質相互を十分に結着できず、その一方、7重量%を超えると活物質層の内部抵抗が増大し、ハイレート特性の低下や電池容量の低下を招くので好ましくない。

【0017】接着層の厚みは、特に規定されるものではないが、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ とするのがよい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満の厚みであると、集電体と活物質層を十分に接合できないので、接着層を介在させる意義がなくなる一方、 $30 \mu\text{m}$ を超える厚さにすると、接合性の向上によるプラス効果（密着性向上効果）よりも、活物質層と集電体の距離が大きくなることによるマイナス効果（内部抵抗の上昇）の方が大きくなるからである。

【0018】接着層を組成するバインダーとしては、分子内にフッ素を含むフッ素系高分子化合物や、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有する高分子化合物、合成粘着剤、更には粘着性を有する多糖類などが使用できる。これらのバインダーは単独でも使用でき、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0019】上記分子内にフッ素を含むフッ素系高分子化合物としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル等が例示できる。また、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有する高分子化合物、合成粘着剤としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンプロピレンゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドンが例示できる。更に、粘着性を有する多糖類としては、澱粉、カルボキシメチルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロースなどが例示できる。

【0020】なお、多糖類のようにリチウムと反応する官能基を有するバインダーを用いる場合には、これと共に例えばイソシアネート基を有する化合物などを添加するなどして、バインダーが有する反応性官能基を失活させることが望ましい。

【0021】本発明にかかる接着層を組成する黒鉛としては、好ましくは平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下のものを使用するのがよい。平均粒径が $20\mu\text{m}$ を超える黒鉛であると、接着層中における黒鉛粒子の密度が過少になるので、接着層の導電性が低下すること、及び $20\mu\text{m}$ を超える黒鉛を用いた場合、 $30\mu\text{m}$ 以下の厚さの接着層の作製が困難になるからである。また、接着層を組成する黒鉛としては、002面の面間隔 d_{002} が 3.44\AA 以下の黒鉛を用いるのが好ましい。 002 面の面間隔 d_{002} が 3.44\AA 以下の黒鉛は導電性が良いので、このような黒鉛で接着層を組成すれば、導電性に優れた接着層が得られる。

【0022】更に、上記黒鉛としては、いわゆる鱗片状のものではなく、球形状やカプセル形状等をした粒状黒鉛を用いるのが好ましい。粒状黒鉛は鱗片状黒鉛に比べ割れにくい。したがって、電極圧延工程における圧力により、粒状黒鉛が活物質層や集電体表面にアンカー的に食い込み、これによって集電体と接着層との密着性および導電性が高まる。これに対し、鱗片状黒鉛であると、活物質スラリーの塗布が円滑になし得ないとともに、電極圧延工程における圧力により割れて新たな劈開面が現れ易い。この劈開面はバインダーの結着効果を低減させるように作用するので、結果として集電体と活物質層の接着強度が低下することになる。

【0023】本発明では、正極活物質であるリチウム含

有酸化物や、負極活物質である炭素材料、及び非水電解液の種類は特に限定されるものではなく、リチウム二次電池に使用可能な種々の材料が使用できる。例えば、前記リチウム含有酸化物としては、コバルト、ニッケル、マンガンのうち少なくとも1つの金属を含む種々のリチウム含有金属酸化物が使用でき、また負極活物質としては、黒鉛の他、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブする種々の炭素材料が使用できる。更に、非水電解液としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族エステルを単体又は混合したものが使用できる。

【0024】ところで、負極集電体と負極活物質層の間に黒鉛とバインダーとからなる接着層を設けた本発明では、接着層中の黒鉛が負極の集電効率を高めるように機能する。これに対して、黒鉛の代わりに結晶構造をもたず比表面積の大きなカーボンブラックやアセチレンブラック等を使用した場合、一般的に使用されている電解液系（エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等）では、電池容量の減少や充電時に電解液が分解し、ガスの発生による電解液の漏液、というような悪影響が生じる。しかしながら、本発明では、黒鉛を使用しているので、上記のような電解液系の使用が可能となり、かつハイレート特性やサイクル特性に一層優れたリチウム二次電池が得られるという効果もある。

【0025】次に、筒形リチウム二次電池を例として、本発明の実施の形態を更に具体的に説明する。なお、本発明の適用は筒形に限られるものではなく、角形、コイン形、ペーパー形等の各種形状のリチウム二次電池に適用できる。

【0026】図9に本発明を適用した円筒形リチウム二次電池の断面模式図を示す。図9に示すように、この電池は、 LiCoO_2 を活物質とする正極1と、黒鉛（炭素材料）を活物質とする負極2とが非水電解液の含浸されたセパレータ3を介して巻回されて渦巻電極体が構成され、この渦巻電極体が負極外部端子を兼ねる有底円筒状の外装缶7内に収納された構造をしている。そして、外装缶7の上部開孔にはパッキング9を介して封口板8が取り付けられ、封口板8の上部には正極外部端子を兼ねる正極キャップ6が取り付けられており、封口板8と正極キャップ6で囲まれる空間にはスプリング式の安全弁機構が内蔵されている。更に、負極2は、負極集電タブ5を介して外装缶7の底部と電気的に接続され、他方、正極1は正極集電タブ4及び封口板8を介して正極キャップ6と電気的に接続されている。

【0027】上記構造の円筒形リチウム二次電池は次のようにして作製された。

【0028】（正極の作製）先ず、四三化コバルト（C

o₃O₄)と炭酸リチウムを原子比1:1で混合したものを空气中で600℃で6時間焼成した後、粉碎し混合し、更に850℃で12時間焼成して、正極活物質であるLiCoO₂(リチウムコバルト複合酸化物)を作製した。次に、このLiCoO₂を90重量部と、導電剤としてアセチレンブラック6重量部と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンを4重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに分散し混合して活物質スラリーとなし、このスラリーを正極集電体を兼ねる厚み20μmのアルミニウム箔の両面に塗布し、圧延して厚み200μmの帯状正極1を作製した。

【0029】(負極2)X線回折による格子面間隔d₀₀₂が3.37Åの黒鉛結晶を用い、粉碎時の条件を制御する方法により平均粒径4μmの粒状黒鉛(導電性フィラー)を作製した。この粒状黒鉛と、バインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンとを、バインダー/黒鉛比=10/90(重量比)で混合し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散し混合して接着層形成用スラリーを作製した。

【0030】他方、粉碎時の条件を制御する方法により平均粒径約20μmの黒鉛粒子(d₀₀₂3.37Å)を作製し、この黒鉛粒子を負極活物質とし、黒鉛粒子95重量部と、バインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンを5重量部とを、N-メチル-2-ピロリドンに分散し混合して負極活物質スラリーを作製した。

【0031】次いで、負極集電体を兼ねる厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に、前記接着層形成用スラリーを塗布する方法により接着層を形成し、この接着層の上に前記負極活物質スラリーを塗布し乾燥する方法により活物質層を形成した。これを圧延して厚さ200μmの帯状負極2を作製した。この帯状負極2の接着層の厚みは10μm、負極活物質層の厚さは190μmであった。

【0032】上記で作製した正極1と負極2とを、厚さ30μmの微多孔ポリプロピレン製膜からなるセパレータ(ヘキストセラニーズ社;セルカード)を介して巻回し渦巻電極体となし、この渦巻電極体と、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを含む電解液とを、外装缶7に入れ、その後、外装缶7の開口を封口板8で封口等して、公称容量1250mAhの本発明にかかる密閉形のリチウム二次電池を作製した。なお、正負極の端部には、活物質層の形成後、それぞれ正極集電タブ4、負極集電タブ5をスポット溶接した。

【0033】このリチウム二次電池のサイクル特性値(500サイクル後の放電容量/初期放電容量)は0.85、ハイレート放電特性値(2C/0.2C)は0.98であった。なお、測定は下記記載の方法によって行った。

【0034】実験の部

接着層のバインダー/黒鉛比、活物質層のバインダー/活物質比、接着層の厚み、導電フィラーとしての黒鉛の

粒径及び002面の面間隔等を変化させた種々の電池を作製し、これら電池を用いてバインダー/黒鉛比等の違いがサイクル特性及びハイレート放電特性に及ぼす影響を調べた。以下では、この実験に基づいて本発明の特徴部分である接着層について説明する。なお、各実験で記載した条件以外の条件は、上記作製方法と同様に行った。

【0035】【実験1】実験1では、d₀₀₂=3.37Å、平均粒径4μmの黒鉛を用い、接着層の厚みを10μmとし、接着層のバインダー/黒鉛比(重量比)及び活物質層のバインダー/活物質比(重量比)を表1に示すように変化させた9通りの電池を作製し、これら電池についてサイクル特性試験を行い、バインダー/黒鉛比がサイクル特性に及ぼす影響を調べた。なお、表1中のバインダー/黒鉛比=0/100は、接着層を設けなかったものである。

【0036】

【表1】

| | 接着層の バインダー/黒鉛比 | 活物質層の バインダー/活物質比 |
|---|-------------------|---------------------|
| 1 | 0/100 | 5/95 |
| 2 | 0.5/99.5 | 0.3/99.7 |
| 3 | 1/99 | 0.5/99.5 |
| 4 | 5/95 | 3/97 |
| 5 | 10/90 | 5/95 |
| 6 | 12/88 | 5/95 |
| 7 | 15/85 | 5/95 |
| 8 | 20/80 | 5/95 |
| 9 | 25/75 | 5/95 |

【0037】サイクル特性試験は、電池電圧4.1Vに達するまで1.25Aで充電し、更に電池電圧4.1Vを保持したままで充電電流値を徐々に20mAまで減じる方法で充電した後、電池電圧が2.75Vに達するまで1.25Aの電流値で放電するサイクルを、25℃で500回繰り返すという条件で行った。この充放電サイクルにおける初回放電容量に対する500サイクル後の放電容量の比率をサイクル特性値とした。その結果を図1に示す。

【0038】図1において、バインダー/黒鉛比=0/100(接着層を設けないもの)とその他のものとの比較から、接着層を設けるとサイクル特性が向上すること

が判る。また、バインダー／黒鉛比が〔1／99〕未満ではサイクル特性値が顕著に低下し、他方12／88を超えると徐々にサイクル特性が低下する傾向が認められ、15／85を超えるとサイクル特性が大きく低下する。バインダー／黒鉛比が〔1／99〕未満において急激にサイクル特性が悪くなるのは、バインダー不足により、充放電に伴う負極活物質層の膨張・収縮によって活物質層と集電体との密着性が劣化し、その結果として集電効率が低下したためと考えられる。他方、12／88を超えるとサイクル特性が低下するのは、接着層の導電性が減少するためと考えらる。

【0039】〔実験2〕実験1で用いた電池と同様な電池を用い、1.25A(1C)の電流値で4.1Vまで充電(20mAカットオフ充電)した後、0.25A(0.2C)の電流値で電池電圧が2.75Vとなるまで放電したときの放電容量 C_1 と、2.5A(2C)の電流値で電池電圧が2.75Vとなるまで放電したときの放電容量 C_2 を測定した。そして、 C_1 に対する C_2 の比(C_2/C_1 ; ハイレート放電特性値)を求め、バインダー／黒鉛比がハイレート放電特性に及ぼす影響を調べた。その結果を図2に示す。

【0040】図2において、ハイレート放電特性は、バインダー／黒鉛比が12／88を越えると悪くなり、15／85を越えると顕著に悪くなった。この理由は、バインダー比率の増加により相対的に黒鉛量が減少する結果、接着層の導電性が低下したためと考えられる。上記実験1と実験2の結果を合わせると、バインダー／黒鉛比は、〔0.5／99.5〕～〔15／85〕の範囲とし、好ましくは〔1／99〕～〔12／88〕の範囲とするのがよいと結論される。

【0041】〔実験3〕実験3では、接着層のバインダー／黒鉛比を1／99(上記好ましい範囲の下限)に固定し、活物質層のバインダー／活物質比(活物質として黒鉛を使用)を0.3／99.7、0.5／99.5、0.7／99.3、1.0／99.0、2.0／98.0に変化させた場合、及び接着層のバインダー／黒鉛比を12／88(上記好ましい範囲の上限)に固定し、活物質層のバインダー／活物質比(同上)を1／99、5／95、7／93、10／90、20／80に変化させた場合について、活物質層中のバインダー／活物質比とハイレート放電特性(C_2/C_1)の関係を調べた。その結果を図3(バインダー／黒鉛比=1／99固定)、及び図4(バインダー／黒鉛比=12／88固定)に示す。

【0042】図3において、接着層のバインダー／黒鉛比が1／99(固定)のとき、活物質層のバインダー／活物質比が0.5／99.5を超えるとハイレート放電特性が悪くなる傾向が認められ、図4において、接着層のバインダー／黒鉛比を12／88(固定)としたとき、活物質層のバインダー／活物質比が7／93を超え

るとハイレート放電特性が悪くなる傾向が認められた。しかし、活物質層のバインダー／活物質比を接着層のバインダー／黒鉛比よりも小さくすれば(前者では1／99より小、後者では12／88より小とすれば)、ハイレート放電特性値の低下率を0.9%～3.5%程度の低下に抑えることができ(図3、4参照)、更に活物質層のバインダー／活物質比を接着層のバインダー／黒鉛比の0.5倍〔 $(0.5/99.5) \div (1/99) \approx 0.50$ 〕から0.55倍〔 $(7/93) \div (12/88) \approx 0.55$ 〕とすれば、ハイレート放電特性の低下を防止できる。

【0043】上記実験1～3の結果を総合すると、接着層のバインダー／黒鉛比を〔1／99〕～〔12／88〕の範囲とし、かつ接着層のバインダー／黒鉛比を活物質層のバインダー／活物質比より大きくし、より好ましくは1.8($\approx 1/0.55$)倍～2.0(1／0.5)倍とするのがよいことが判る。

【0044】〔実験4〕実験4では、バインダー／黒鉛比を10／90一定とし、かつ接着層の厚みを0 μ m(接着層を形成しないもの)、0.05 μ m、0.1 μ m、0.2 μ m、0.3 μ m、0.4 μ m、0.5 μ mとしたこと以外は、実験1と同様な条件で500回のサイクル特性試験を行い、接着層の厚みがサイクル特性に及ぼす影響を調べた。その結果を図5に示す。

【0045】図5において、サイクル特性は、接着層の厚みが0.1 μ m未満となると悪くなった。これは、接着層の厚みが0.1 μ m未満であると、接着層が薄すぎるために、充放電にともなう活物質層の膨張・収縮(剪断応力)を十分吸収できず、その結果として充放電サイクルの進行とともに集電体と活物質層界面の密着性が劣化したためと考えられる。この結果から、接着層の厚みは、少なくとも0.1 μ m以上とするのがよいことが判る。

【0046】〔実験5〕実験5では、バインダー／黒鉛比を10／90一定とし、かつ接着層の厚みを0 μ m(接着層を形成しないもの)、5 μ m、10 μ m、15 μ m、20 μ m、25 μ m、30 μ m、35 μ mとしたこと以外は、実験2と同様な条件でハイレート特性試験を行い、接着層の厚みがハイレート特性に及ぼす影響を調べた。その結果を図6に示す。

【0047】図6から、接着層の厚みが30 μ mを越えた場合にハイレート放電特性が顕著に悪化する。このことから、接着層の厚みの上限を30 μ m以下とするのがよい。また、この結果と上記実験4の結果から、接着層の厚みは0.1 μ m～30 μ mに規定するのがよいことが判る。なお、接着層の厚みが30 μ mを超えると、ハイレート放電特性が悪くなったのは、集電体と活物質層との距離が拡大し、内部抵抗が大きくなるためと考えられる。

【0048】〔実験6〕実験6では、バインダー／黒鉛

比を90/10、接着層の厚みを10 μ m、黒鉛の d_{002} を3.37 \AA 一定とし、黒鉛粒径を4 μ m、12 μ m、16 μ m、20 μ m、24 μ m、32 μ mに変えた電池を作製し、他の条件は実験1と同様にして黒鉛粒径の違いがサイクル特性に及ぼす影響を調べた。その結果を図7に示す。

【0049】図7において、黒鉛の平均粒径が15 μ mより大きくなるとサイクル特性が低下し、20 μ mを越えると一層顕著に低下する。このことから、黒鉛粒径を20 μ m以下とするのがよく、より好ましくは15 μ m以下とするのがよい。なお、黒鉛粒径が大きくなるに従いサイクル特性が悪化するの、黒鉛粒径が大きいと接着層形成用スラリーの作製に際し、接着層組成成分の分散が不均一になり、また集電板に均一に塗布し難くなる結果、良好な接着層を形成し得ないこと、及び接着層中の黒鉛の粒子密度が低下する結果、集電効率が悪くなったためと考えられる。

【0050】〔実験7〕実験7では、バインダー/黒鉛比を90/10、接着層の厚みを10 μ m、黒鉛粒径を4 μ m一定とし、黒鉛の d_{002} を3.35 \AA 、3.37 \AA 、3.38 \AA 、3.42 \AA 、3.44 \AA 、3.47 \AA に変化させた電池を作製し、他の条件は実験1と同様にして黒鉛結晶の面間隔 d_{002} の違いがサイクル特性に及ぼす影響を調べた。その結果を図8に示す。

【0051】図8から、黒鉛の d_{002} が3.44を越えるとサイクル特性が顕著に悪くなることが判る。これは d_{002} が3.44を越える黒鉛の導電性が悪いためと考えられる。このことから、黒鉛の d_{002} を3.44以下に規定するのがよい。

【0052】

【発明の効果】以上に説明したように、接着層のバイン*

*ダー/黒鉛比および活物質層のバインダー/活物質比を好適に規定してなる本発明にかかる負極接着層では、黒鉛が接着層の導電性を高める一方、バインダーが実質的に接着層の導電性を低下させずに黒鉛相互及び集電体と活物質層とを適正に結着する。よって、このような接着層が集電体と活物質層の間に介在された負極は、密着性・集電効率に優れ、かつ負極活物質の膨張・収縮に起因する密着性の低下が少ない。よって、このような負極を用いてなる本発明リチウム二次電池は、ハイレート放電特性や充放電サイクル特性に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】接着層のバインダー/黒鉛比とサイクル特性の関係を示すグラフである。

【図2】接着層のバインダー/黒鉛比とハイレート放電特性の関係を示すグラフである。

【図3】活物質層のバインダー/活物質比（バインダー/黒鉛比=1/99一定）とハイレート放電特性の関係を示すグラフである。

【図4】活物質層バインダー/活物質比（バインダー/黒鉛比=12/88一定）とハイレート放電特性の関係を示すグラフである。

【図5】接着層の厚みとサイクル特性の関係を示すグラフである。

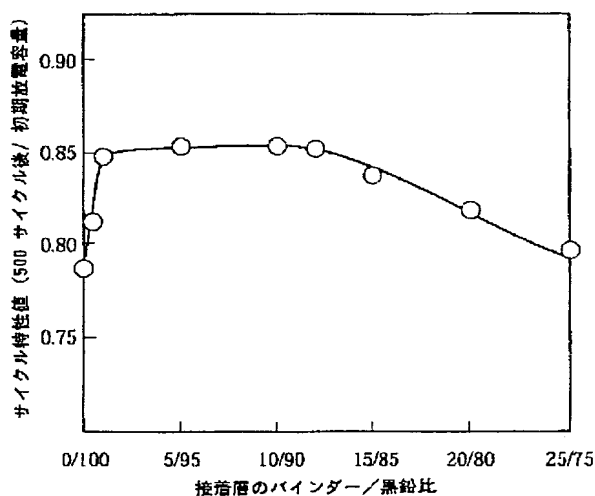
【図6】接着層の厚みとハイレート放電特性の関係を示すグラフである。

【図7】粒状黒鉛の平均粒径とサイクル特性の関係を示すグラフである。

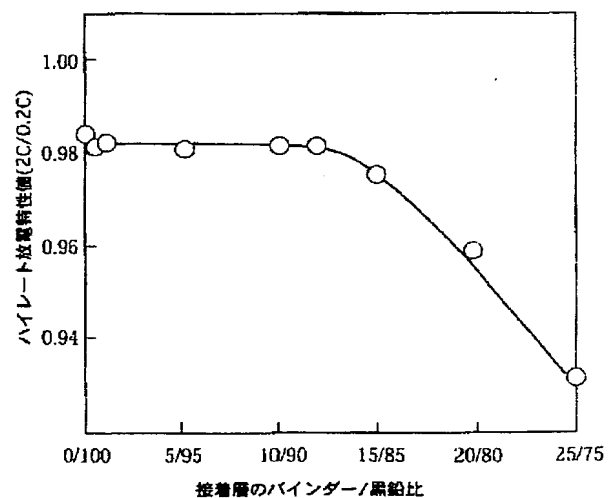
【図8】黒鉛の002面の面間隔とサイクル特性の関係を示すグラフである。

【図9】本発明にかかるリチウム二次電池の断面模式図である。

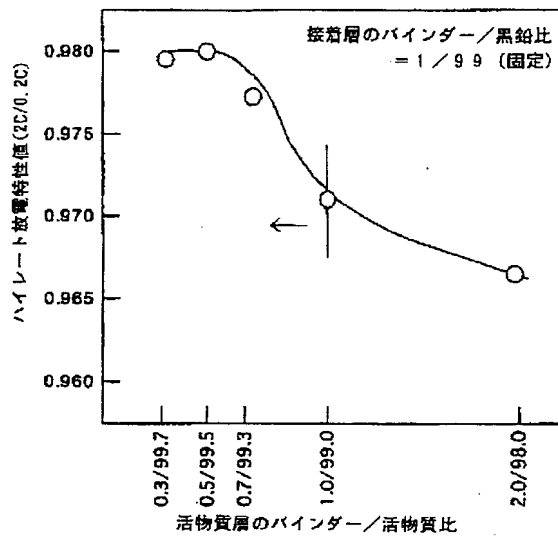
【図1】



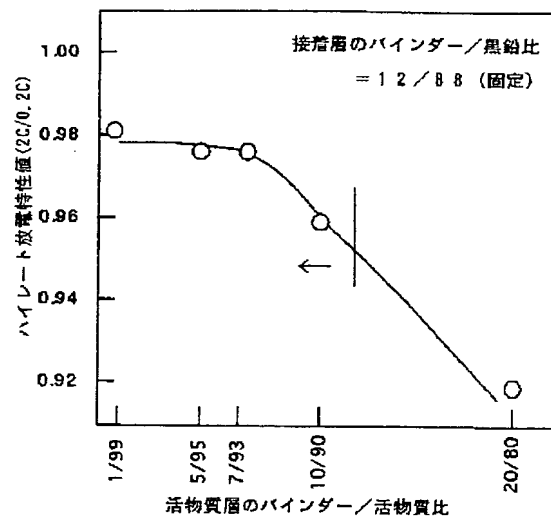
【図2】



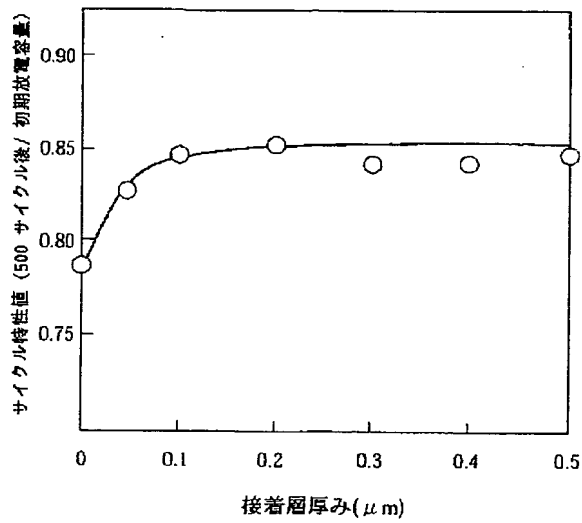
【図3】



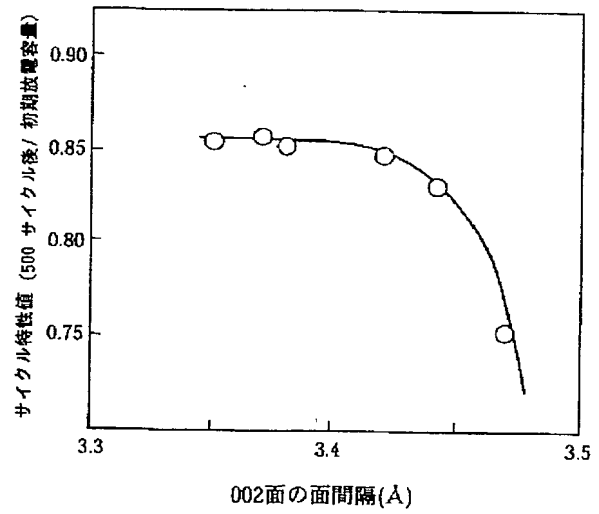
【図4】



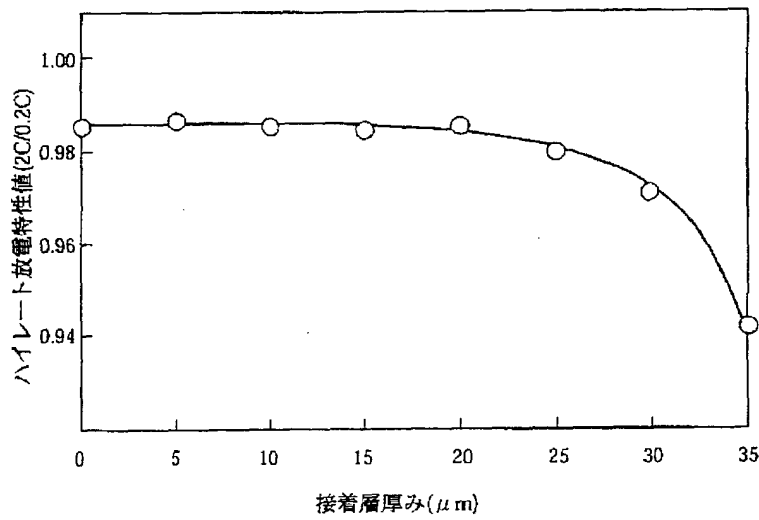
【図5】



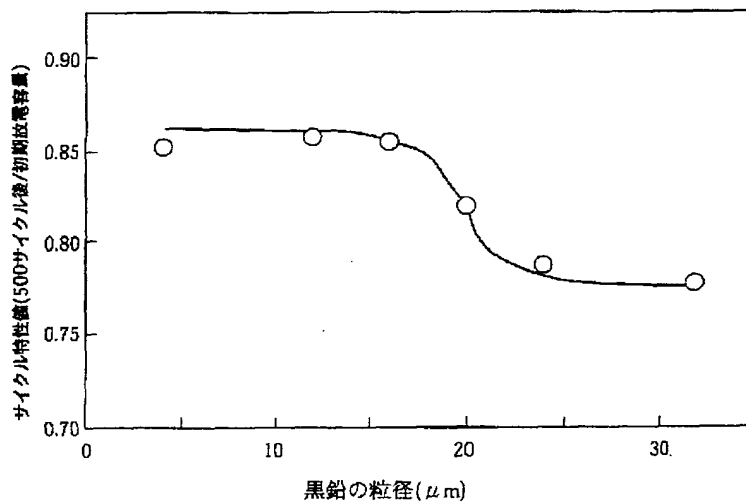
【図8】



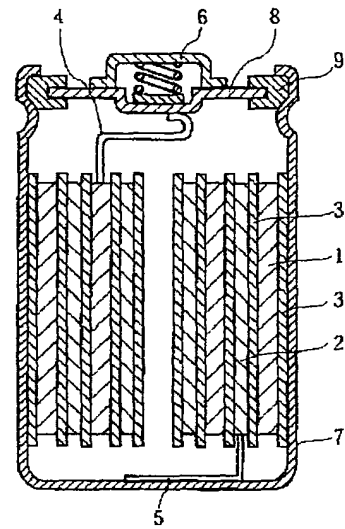
【図6】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 昌利
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 本田 浩則
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内